

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-166546

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/61			G 0 1 N 21/61	
21/35			21/35	Z
31/00			31/00	E
// G 0 1 N 33/483			33/483	C
33/497			33/497	A
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-58052

(22) 出願日 平成8年(1996)3月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-263304

(32) 優先日 平7(1995)10月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000206956

大塚製薬株式会社

東京都千代田区神田司町2丁目9番地

(72) 発明者 森 正昭

大阪府枚方市杉山手1-20-18

(72) 発明者 久保 康弘

滋賀県甲賀郡甲西町菩提寺2093番地の211

(72) 発明者 森澤 且廣

京都府城陽市寺田北東西53番地

(72) 発明者 座主 靖

滋賀県甲賀郡水口町東名坂190番地

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

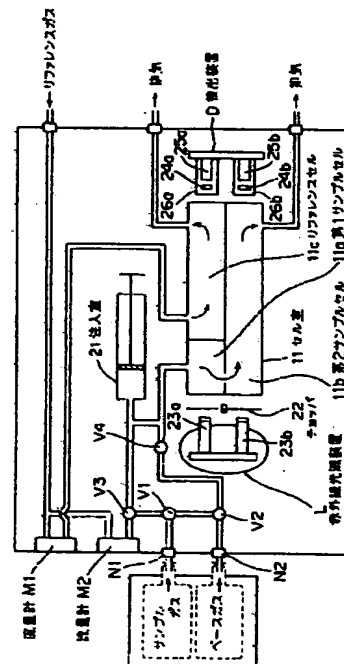
(54) 【発明の名称】 同位体ガス分光測定方法及び測定装置

(57) 【要約】

【課題】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、測定系の時間変動の影響を低減することができ、成分ガスの濃度を精密に測定することができる方法を実現する。

【解決手段】セル11a、11bにリファレンスガスを満たして光量を測定する工程と、前記セル11a、11bに被測定ガスを満たして光量を測定する工程とを交互に行い、被測定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める。

【効果】被測定ガス測定前後の時間変動分を、リファレンスガスの光量の平均値をとることによって補正することができ、測定系の経時変化の影響を取り除くことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含む被測定ガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、前記セルにリファレンスガスを満たして光量を測定する工程と、前記セルに被測定ガスを満たして光量を測定する工程とを交互に行い、被測定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求めることを特徴とする同位体ガス分光測定方法。

【請求項2】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含む被測定ガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、前記セルにリファレンスガスを満たして光量を測定する工程と、前記セルに被測定ガスを満たして光量を測定する工程とを交互に行い、リファレンスガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、同一の被測定ガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求めることを特徴とする同位体ガス分光測定方法。

【請求項3】複数の成分ガスが、二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ と、二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ である請求項1又は2に記載の同位体ガス分光測定方法。

【請求項4】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定し、測定された光量をデータ処理手段によってデータ処理することによって、成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定装置において、前記データ処理手段が、セルに導かれた被測定ガス及びリファレンスガスについて、各成分ガスに適した波長に対応する光の光量を交互に測定する光量測定手段と、

リファレンスガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、被測定ガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める吸光度算出手段と、既知の濃度の成分ガスを含む被測定ガスを測定することによって作成された検量線を用いて、成分ガスの濃度を求める濃度算出手段とを含むことを特徴とする同位体ガス分光測定装置。

【請求項5】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の光量を測定し、測定された光量をデータ処理手段によってデータ処理することによって、成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定装置において、前記データ処理手段が、セルに導かれた被測定ガス及びリファレンスガスについて、各成分ガスに適した波長に対応する光の光量を交互

に測定する光量測定手段と、

被測定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める吸光度算出手段と、既知の濃度の成分ガスを含む被測定ガスを測定することによって作成された検量線を用いて、成分ガスの濃度を求める濃度算出手段とを含むことを特徴とする同位体ガス分光測定装置。

【請求項6】複数の成分ガスが、二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ と、二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ である請求項4又は5に記載の同位体ガス分光測定装置。

【請求項7】二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ と二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、

1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、一方の被測定ガスの CO_2 濃度が他方の被測定ガスの CO_2 濃度よりも高ければ、この一方の被測定ガスの CO_2 濃度が他方の被測定ガスの CO_2 濃度に等しくなるまで一方の被測定ガスを希釈して、各被測定ガスの濃度比 $^{12}\text{C}\text{O}_2 / ^{13}\text{C}\text{O}_2$ を測定する同位体ガス分光測定方法。

【請求項8】二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ と二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、予備測定において、(a) 1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、第1種類の被測定ガスの CO_2 濃度と、第2種類の被測定ガスの CO_2 濃度をそれぞれ測定し、本測定において、(b) 測定された第1種類の被測定ガスの CO_2 濃度が測定された第2種類の被測定ガスの CO_2 濃度よりも高ければ、この第1種類の被測定ガスの CO_2 濃度が第2種類の被測定ガスの CO_2 濃度に等しくなるまで第1種類の被測定ガスを希釈した後、第1種類の被測定ガスの濃度比 $^{12}\text{C}\text{O}_2 / ^{13}\text{C}\text{O}_2$ を測定し、(c) 第2種類の被測定ガスの濃度比 $^{12}\text{C}\text{O}_2 / ^{13}\text{C}\text{O}_2$ を測定する同位体ガス分光測定方法。

【請求項9】二酸化炭素 $^{12}\text{C}\text{O}_2$ と二酸化炭素 $^{13}\text{C}\text{O}_2$ とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、予備測定において、(a) 1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、第1種類の被測定ガスの CO_2 濃度と、第2種類の被測定ガスの CO_2 濃度をそれぞれ測定し、本測定にお

いて、(b) 測定された第1種類の被測定ガスのCO₂濃度が測定された第2種類の被測定ガスのCO₂濃度よりも低ければ、第1種類の被測定ガスの濃度比 $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ をこのまま測定し、(c) 第2種類の被測定ガスのCO₂濃度が第1種類の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまで第2種類の被測定ガスを希釈した後、第2種類の被測定ガスの濃度比 $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ を測定する同位体ガス分光測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】同位体の入った薬物を生体に投与した後、同位体の濃度変化、又は濃度比の変化を測定することにより、生体の代謝機能を測定することができるので、同位体の分析は、医療の分野での病気の診断に利用されている。また、医療の分野以外でも、同位体の分析は、光合成の研究、植物の代謝作用の研究に利用され、地球化学分野では生態系のトレースに利用されている。

【0002】本発明は、同位体の光吸収特性の相違に着目して、同位体ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法及び測定装置に関するものである。

【0003】

【従来の技術】一般に、胃潰瘍、胃炎の原因として、ストレスの他に、ヘリコバクテリヤ（HP）と言われているバクテリアが存在することが知られている。患者の胃の中にHPが存在すれば、抗生物質の投与等による除菌治療を行う必要がある。したがって、患者にHPが存在するか否かを確認することが重要である。HPは、強いウレアーゼ活性を持っていて、尿素を二酸化炭素とアンモニアに分解する。

【0004】一方、炭素には、質量数が12のもの、他、質量数が13や14の同位体が存在するが、これらの中で質量数が13の同位体 ^{13}C は、放射性がなく、安定して存在するため取扱いが容易である。そこで、同位体 ^{13}C でマーキングした尿素を生体に投与した後、最終代謝産物である患者の呼気中の $^{13}\text{CO}_2$ の濃度、具体的には $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ との濃度比を測定することができれば、HPの存在を確認することができる。

【0005】ところが、 $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ との濃度比は、自然界では1:100と大きく、このため患者の呼気中の濃度比を精度よく測定することは難しい。従来、 $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ との濃度比を求める方法として、赤外分光を用いる方法が知られている（特公昭61-42219号、特公昭61-42220号公報参照）。

【0006】特公昭61-42220号記載の方法は、長短2本のセルを用意し、一方のセルでの $^{13}\text{CO}_2$ の吸収と、一方のセルでの $^{12}\text{CO}_2$ の吸収とが等しくなるようなセルの長さにし、2本のセルを透過した光を両方のセルに導いて、それぞれ最大感度を実現する波長での光強度を測定する方法である。この方法によれば、自然界

の濃度比での光吸収比を1にすることができ、これから濃度比がずれると、ずれた分だけ光吸収比がずれるので、光吸収比の変化を知って濃度比の変化を知ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】CO₂の濃度、特に $^{13}\text{CO}_2$ の濃度は非常に薄いので、高感度の測定をしなければならない。しかし、測定の感度を高めると、光源の強度の変動、ガス自体の温度変動、ガスを導入するセルの温度変動、光検出装置の感度の変動など、測定系の諸定数の変動があれば、測定した光量も敏感に反応して、実際の被測定ガス以外の要因で測定値に誤差が生ずるという問題がある。

【0008】前記の問題を解決するには、測定系が落ちつくまで十分時間をかけてから測定を開始するということが考えられるが、こうすると処理能力が低下して、短時間に大量のサンプルを測定したいという、ユーザの要請に応えられなくなる。また、測定においては、1種類の呼気について、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸光度を測定して、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸光度を測定して、 $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を算出し、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸光度を測定して、 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を算出する。他の種類の呼気についても同様の測定をしている。

【0009】このとき、CO₂濃度が2種類の呼気についてほぼ同じならば、 $^{13}\text{CO}_2$ の検量線や $^{12}\text{CO}_2$ の検量線を使う範囲を狭くすることができる。したがって、検量線を使う範囲を限定することによって、測定精度を上げることができる。そこで、本発明は、上述の技術的課題を解決し、複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、測定系の時間変動の影響を低減することができ、成分ガスの濃度を精密に測定することができる同位体ガス分光測定方法及び測定装置を実現することを目的とする。

【0010】また、本発明は、複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、検量線を使う範囲を限定することにより、成分ガスの濃度を精密に測定することができる同位体ガス分光測定方法を実現することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するための請求項1記載の同位体ガス分光測定方法は、セルにリファレンスガスを満たして光量を測定する工程と、前記セルに被測定ガスを満たして光量を測定する工程とを交互に行い、被測定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める方法である。

【0012】吸光度の測定は、リファレンスガスを満たして光量を測定する工程と、前記セルに被測定ガスを満たして光量を測定する工程とを1回ずつ行い、吸光度を求めるのが通常であるが、本発明の方法によれば、被測

定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求めている。

【0013】これによって、被測定ガス測定前後の時間変動分を、リファレンスガスの光量の平均値をとることによって補正することができ、測定系の経時変化の影響を取り除くことができる。なお、被測定ガスの測定後のリファレンスガスの測定結果は、次の被測定ガスの測定前の、リファレンスガスの測定結果ともなるので、1回のリファレンスガスの測定結果を二重に活用することが

【0014】また、請求項2記載の同位体ガス分光測定方法では、リファレンスガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、同一の被測定ガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める。この方法では、同一の被測定ガスを2回測定しなければならないので効率は低下するが、この方法によっても、被測定ガス測定前後の時間変動分を、被測定ガスの光量の平均値をとることによって補正することができ、測定系の経時変化の影響を取り除くことができる。

【0015】また、請求項4記載の同位体ガス分光測定装置は、請求項1記載の同位体ガス分光測定方法と同一発明に係るものであり、請求項5記載の同位体ガス分光測定装置は、請求項2記載の同位体ガス分光測定方法と同一発明に係るものである。複数の成分ガスは、二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と、二酸化炭素 $^{13}\text{CO}_2$ であってよい（請求項3、6）。

【0016】また、請求項7記載の同位体ガス分光測定方法は、1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、一方の被測定ガスの CO_2 濃度が他方の被測定ガスの CO_2 濃度よりも高ければ、この一方の被測定ガスの CO_2 濃度が他方の被測定ガスの CO_2 濃度に等しくなるまで一方の被測定ガスを希釈して、各被測定ガスの濃度比 $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ を測定する方法である。

【0017】この方法によれば、 CO_2 濃度が等しいという条件で、2種類の呼気をそれぞれ測定することができるので、使う検量線の範囲を限定することができる。この結果、測定精度を上げることができる。請求項8又は9記載の方法は、いずれも単一のセルに、第1種類の被測定ガスを満たして光量を測定し、排出した後、第2種類の被測定ガスを満たして光量を測定することを前提にした、請求項7記載の同位体ガス分光測定方法の具体的手順を示している。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、同位体 ^{13}C でマーキングしたウレア診断薬を人間に投与した後、呼気中の $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を分光測定する場合の、本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

1. 呼気テスト

まず、ウレア診断薬を投与する前の患者の呼気を呼気バ

ッグに採集する。呼気バッグの容量は、250ml程度でよい。その後、ウレア診断薬を経口投与し、10-15分後、投与前と同様の方法で呼気バッグに呼気を採集する。

【0019】投与前に投与後の呼気バッグをそれぞれ同位体ガス分光測定装置の所定のノズルにセットし、以下の自動制御を行う。

II. 同位体ガス分光測定装置

図1は、同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すブロック図である。投与後の呼気（以下「サンプルガス」という）を採集した呼気バッグと投与前の呼気（以下「ベースガス」という）を採集した呼気バッグとはそれぞれノズル N_1 、 N_2 にセットされる。ノズル N_1 は、透明樹脂パイプ（以下単に「パイプ」という）を通して三方バルブに V_1 につながり、ノズル N_2 は、パイプを通して三方バルブ V_2 につながっている。

【0020】一方、ガスボンベからリファレンスガス（測定対象波長域に吸収のないガスであれば何でもよい。例えば窒素ガス）が供給されている。リファレンスガスは二方に分かれ、一方は流量計 M_1 を通してリファレンスセル11cに入り、他方は流量計 M_2 を通して三方バルブ V_1 に通じている。リファレンスセル11cに入ったリファレンスガスはリファレンスセル11cから出てそのまま排出される。

【0021】三方バルブ V_1 から分かれた一方は、三方バルブ V_2 につながり、他方は、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収を測定するための第1サンプルセル11aにつながっている。また、三方バルブ V_2 から分かれた一方は、二方バルブ V_3 を通して第1サンプルセル11aにつながり、他方は三方バルブ V_1 につながっている。さらに、三方バルブ V_3 と第1サンプルセル11aとの間には、サンプルガス又はベースガスを定量的に注入するためのガス注入器21（容量60cc）が介在している。このガス注入器21は、ピストンとシリンダーを有する注射器のような形状のもので、ピストンの駆動は、図示しないモータと、モータに連結された送りネジと、ピストンに固定されたナットとの共働によって行われる。

【0022】セル室11は、図1に示すように、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収を測定するための短い第1サンプルセル11a、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収を測定するための長い第2サンプルセル11b及びリファレンスガスを流すリファレンスセル11cからなり、第1サンプルセル11aと第2サンプルセル11bとは連通しており、第1サンプルセル11aに導かれたガスは、そのまま第2サンプルセル11bに入り、排気されるようになっている。また、リファレンスセル11cにはリファレンスガスが導かれ、排気されるようになっている。第1サンプルセル11aの長さは具体的には13mmであり、第2サンプルセル11bの長さは具体的には250mmであり、リファレンスセル11cの長さは具体的には236mmである。

【0023】符号Lは、赤外線光源装置を示す。赤外線光源装置Lは赤外線を照射するための2つの導波管23a、23bを備えている。赤外線発生方式は、任意のものでよく、例えばセラミックヒータ（表面温度450℃）等が使用可能である。また、赤外線を一定周期でシャ断し通過させる回転するチョッパ22が設けられている。赤外線光源装置Lから照射された赤外線のうち、第1サンプルセル11a及びリファレンスセル11cを通るものが形成する光路を「第1の光路」といい、第2サンプルセル11bを通るものが形成する光路を「第2の光路」という（図2参照）。

【0024】符号Dは、セルを通過した赤外線を検出する赤外線検出装置を示している。赤外線検出装置Dは、第1の光路に置かれた第1の波長フィルタ24aと第1の検出素子25a、第2の光路に置かれた第2の波長フィルタ24bと第2の検出素子25bを備えている。第1の波長フィルタ24aは、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収を測定するため約4280nmの波長の赤外線を通し（バンド幅約20nm）、第2の波長フィルタ24bは、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収を測定するため約4412nmの波長の赤外線を通すように設計されている（バンド幅約50nm）。第1の検出素子25a、第2の検出素子25bは赤外線を検出する素子であれば任意のものでよく、例えばPbSeといった半導体赤外センサが使用される。

【0025】第1の波長フィルタ24a、第1の検出素子25aは、Ar等の不活性ガスで満たされたパッケージ26aの中に入っており、第2の波長フィルタ24b、第2の検出素子25bも、同じく不活性ガスで満たされたパッケージ26bの中に入っている。赤外線検出装置Dの全体はヒータ及びペルチェ素子により一定温度（25℃）に保たれ、パッケージ26a、26bの中の検出素子の部分はペルチェ素子により0℃に保たれている。

【0026】図2は、前記セル室11の詳細な構造を示す断面図である。セル室11は、それ自体ステンレス製であり、上下左右が金属板（例えば真鍮板）12で挟まれ、上下又は左右に設置されたヒータ13を介して、断熱材14で密閉されている。セル室11の中は、2段に分かれ、一方の段には第1サンプルセル11aと、リファレンスセル11cとが配置され、他方の段には第2サ

ンプルセル11bが配置されている。

【0027】第1サンプルセル11a及びリファレンスセル11cには第1の光路が直列に通り、第2サンプルセル11bには第2の光路が通っている。符号15、16、17は、赤外線を透過させるサファイヤ透過窓である。前記セル室11は、ヒータ13により一定温度（40℃）に保たれるよう制御されている。

IIa. 測定手順1

測定は、リファレンスガス測定→ベースガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガ

ス測定→……という手順で行う。しかし、この手順の他に、ベースガス測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定、サンプルガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定、……という手順でもよいが、同じベースガス、サンプルガスを2回測定しなければならないので効率は落ちる。以下、効率の良い前者の手順を説明する。

【0028】測定の間、リファレンスセル11cにはリファレンスガスが常時流れている。

IIa-1. リファレンス測定

図3に示すように、同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室11に、清浄なリファレンスガスを約15秒間、毎分200ml流してガス流路及びセル室11の洗浄をする。

【0029】次に、図4に示すように、ガス流路を変えてリファレンスガスを流し、ガス流路及びセル室11の洗浄をする。約30秒経過後、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をする。このようにリファレンス測定をするのは、吸光度の算出をするためである。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を $^{11}\text{R}_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量を $^{11}\text{R}_2$ と書く。

IIa-2. ベースガス測定

次に、リファレンスガスが第1サンプルセル11a、第2サンプルセル11bを流れないようにして、呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込む（図5参照）。

【0030】ベースガスを吸い込んだ後、図6に示すように、ガス注入器21を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をする。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を ^{11}B 、第2の検出素子25bで得られた光量を ^{11}B と書く。

IIa-3. リファレンス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする（図3、図4参照）。

【0031】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量 $^{11}\text{R}_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量 $^{11}\text{R}_2$ と書く。

IIa-4. サンプルガス測定

リファレンスガスが第1サンプルセル11a、第2サンプルセル11bを流れないようにして、呼気バッグより、サンプルガスをガス注入器21で吸い込む（図7参照）。

【0032】サンプルガスを吸い込んだ後、図8に示すように、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定速度で機械的に押し出す。この間、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をする。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を ^{11}S 、第2の検出素子25bで得られた光量を ^{11}S と書く。

IIIa-5. リファレンス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする(図3、図4参照)。

【0033】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を $^{11}R_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量を $^{11}R_2$ と書く。

IIIb. 測定手順2

前記測定手順1では、ベースガスのCO₂濃度とサンプルガスのCO₂濃度とを一致させることはしていなかった。

【0034】しかし、CO₂濃度がベースガス及びサンプルガスについて同じならば、 $^{11}CO_2$ の検量線や $^{13}CO_2$ の検量線を使う範囲を狭くすることができる。したがって、検量線を使う範囲を限定することによって、測定精度を上げることができる。この測定手順2では、ベースガスのCO₂濃度とサンプルガスのCO₂濃度とをほぼ一致させるため、まず予備測定において、ベースガスのCO₂濃度と、サンプルガスのCO₂濃度をそれぞれ測定し、本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂濃度よりも高ければ、このベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度に等しくなるまでベースガスを希釈した後、ベースガスの濃度を測定し、その後サンプルガスの濃度を測定する。

【0035】もし本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂濃度よりも低ければ、ベースガスの濃度をこのまま測定し、サンプルガスのCO₂濃度がベースガスのCO₂濃度に等しくなるまでサンプルガスを希釈した後、サンプルガスのCO₂濃度を測定する。測定は、ベースガス予備測定→サンプルガス予備測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→……という手順で行う。

IIIb-1. ベースガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室11に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室11の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0036】次に呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込み、ガス注入器21を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、検出素子25aにより、ベースガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いてCO₂濃度を求めておく。

IIIb-2. サンプルガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室11に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室11の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0037】次に呼気バッグより、サンプルガスをガス

注入器21で吸い込み、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定速度で機械的に押し出す。この間、検出素子25aにより、サンプルガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いてCO₂濃度を求めておく。

IIIb-3. リファレンス測定

次に、ガス流路を変えてリファレンスガスを流し、ガス流路及びセル室11の洗浄をする。約30秒経過後、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をする。

10 【0038】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を $^{11}R_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量を $^{11}R_2$ と書く。

IIIb-4. ベースガス測定

「IIIb-1. ベースガス予備測定」において第1の検出素子25aで得られたベースガスのCO₂濃度と、「IIIb-2. サンプルガス予備測定」において第1の検出素子25aで得られたサンプルガスのCO₂濃度とを比較し、ベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度より濃い場合、ガス注入器21の中でベースガスのCO₂濃度とサンプルガスのCO₂濃度とが等しい割合になるまでベースガスをリファレンスガスで希釈した後、ベースガスの光量測定をする。

20 【0039】このように希釈するので、2種類の呼気についてCO₂濃度をほぼ同じにできるから、 $^{11}CO_2$ の検量線や $^{13}CO_2$ の検量線を使う範囲を狭くすることができる。なお、本実施形態の測定手順2では、2種類の呼気についてCO₂濃度をほぼ同じにするとともに意味があり、特公平4-12414号公報に記載されているようなCO₂濃度を常時一定に保つ手順は必ずしも採用する必要はないことに注意すべきである。ベースガスとサンプルガスとのCO₂濃度を同じにできれば、検量線を使う範囲を狭くするという目的を十分達成することができるからである。実際の測定によればベースガスやサンプルガスのCO₂濃度は、1%から5%とバラツキがあるので、CO₂濃度を常時一定に保つことは非常に手間がかかる。

30 【0040】もしベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度より薄い場合は、ベースガスを希釈しないでこのベースガスをそのまま測定する。測定は、ガス注入器21を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子25a、25bにより行う。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を $^{11}B_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量を $^{11}B_2$ と書く。

IIIb-5. リファレンス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

【0041】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量 $^{11}R_1$ 、第2の検出素子25bで得られた光量 $^{11}R_2$ と書く。

IIIb-6. サンプルガス測定

「IIIb-4. ベースガス測定」でベースガスを希釈した場合は、呼気バッグよりサンプルガスを吸い込んだ後、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をする。

【0042】「IIIb-4. ベースガス測定」でベースガスを希釈していない場合は、ガス注入器21の中でサンプルガスのCO₂濃度とベースガスのCO₂濃度とが等しい割合になるまでサンプルガスをリファレンスガスで希釈した後、それぞれの検出素子25a、25bにより、サンプルガスの光量測定をする。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を¹²S、第2の検出素子25bで得られた光量を¹³Sと書く。

IIIb-7. リファレンスガス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

【0043】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量¹²R、第2の検出素子25bで得られた光量¹³R、と書く。

IV. データ処理

IV-1. ベースガスの吸光度の算出

まず、前記測定手順1又は測定手順2で得られたリファレンスガスの透過光量¹²R、¹³R、ベースガスの透過光量¹²B、¹³B、リファレンスガスの透過光量¹²R、¹³R、を使って、ベースガスにおける¹²CO₂の吸光度¹²Abs(B)と、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(B)とを求める。

【0044】ここで¹²CO₂の吸光度¹²Abs(B)は、
$$^{12}\text{Abs(B)} = -\log [2^{12}\text{B} / (^{12}\text{R}_1 + ^{12}\text{R}_2)]$$
で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(B)は、
$$^{13}\text{Abs(B)} = -\log [2^{13}\text{B} / (^{13}\text{R}_1 + ^{13}\text{R}_2)]$$
で求められる。

【0045】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量の平均値($(R_1 + R_2) / 2$)と、その平均値と、ベースガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているため、ドリフト(時間変化が測定に影響を及ぼすこと)の影響を相殺することができる。したがって、装置の立ち上げ時に完全に熱平衡になるまで(通常数時間かかる)待たなくても、速やかに測定を始めることができる。

【0046】なお、IIJa. の冒頭で述べたようにベースガス測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定、……という手順を採用した場合は、ベースガスの¹²CO₂の吸光度¹²Abs(B)は、

$$^{12}\text{Abs(B)} = -\log [(^{12}\text{B}_1 + ^{12}\text{B}_2) / 2^{12}\text{R}]$$

で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(B)は、

$$^{13}\text{Abs(B)} = -\log [(^{13}\text{B}_1 + ^{13}\text{B}_2) / 2^{13}\text{R}]$$

で求められる。ここで、Rは、リファレンスガスの透過

光量、B₁、B₂は、それぞれリファレンスガスの測定前後のベースガスの透過光量である。

IV-2. サンプルガスの吸光度の算出

次に、前記測定手順1又は測定手順2で得られたリファレンスガスの透過光量¹²R、¹³R、サンプルガスの透過光量¹²S、¹³S、リファレンスガスの透過光量¹²R、¹³R、を使って、サンプルガスにおける¹²CO₂の吸光度¹²Abs(S)と、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(S)とを求める。

【0047】ここで¹²CO₂の吸光度¹²Abs(S)は、
$$^{12}\text{Abs(S)} = -\log [2^{12}\text{S} / (^{12}\text{R}_1 + ^{12}\text{R}_2)]$$
で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(S)は、
$$^{13}\text{Abs(S)} = -\log [2^{13}\text{S} / (^{13}\text{R}_1 + ^{13}\text{R}_2)]$$
で求められる。

【0048】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量平均値と、その平均値と、サンプルガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているため、ドリフトの影響を相殺することができる。なお、IIJa. の冒頭で述べたようにベースガス測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定、サンプルガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定、……という手順を採用した場合は、サンプルガスの¹²CO₂の吸光度¹²Abs(S)は、
$$^{12}\text{Abs(S)} = -\log [(^{12}\text{S}_1 + ^{12}\text{S}_2) / 2^{12}\text{R}]$$
で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(S)は、
$$^{13}\text{Abs(S)} = -\log [(^{13}\text{S}_1 + ^{13}\text{S}_2) / 2^{13}\text{R}]$$
で求められる。ここで、Rは、リファレンスガスの透過光量、S₁、S₂は、それぞれリファレンスガスの測定前後のサンプルガスの透過光量である。

IV-3. 濃度の算出

検量線を使って、¹²CO₂の濃度と¹³CO₂の濃度を求める。

【0049】検量線は、¹²CO₂濃度の分かっている被測定ガスと、¹³CO₂濃度の分かっている被測定ガスを、用いて、作成する。検量線を求めるには、¹²CO₂濃度を0%~6%程度の範囲で変えてみて、¹²CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹²CO₂濃度にとり、縦軸を¹²CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となったので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0050】また、¹³CO₂濃度を0.00%~0.07%程度の範囲で変えてみて、¹³CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹³CO₂濃度にとり、縦軸を¹³CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となったので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0051】なお厳密にいうと、¹²CO₂の入っているガスと、¹³CO₂の入っているガスをそれぞれ単独で測

定するのと、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ とが混合しているガスを測定するのでは、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸光度が違ってくる。これは、使用する波長フィルタがバンド幅を持っていることと、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収スペクトルと $^{13}\text{CO}_2$ の吸収スペクトルとが一部重なっていることによる。本測定では、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ とが混合しているガスを測定対象とするので、検量線を決定するときに前記重なり分を補正しておく必要がある。本測定では実際、吸収スペクトルの一部重なりを補正した検量線を採用している。

【0052】前記検量線を用いて求められた、ベースガスにおける $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を $^{12}\text{Conc(B)}$ 、ベースガスにおける $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を $^{13}\text{Conc(B)}$ 、サンプルガスにおける $^{12}\text{CO}_2$ の濃度を $^{12}\text{Conc(S)}$ 、サンプルガスにおける $^{13}\text{CO}_2$ の濃度を $^{13}\text{Conc(S)}$ と書く。

IV-4. 濃度比の算出

$^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ との濃度比を求める。ベースガスにおける濃度比は、

$$^{12}\text{Conc(B)} / ^{13}\text{Conc(B)}$$

サンプルガスにおける濃度比は、

$$^{12}\text{Conc(S)} / ^{13}\text{Conc(S)}$$

で求められる。

【0053】なお、濃度比は、 $^{12}\text{Conc(B)} / ^{13}\text{Conc(B)} + ^{12}\text{Conc(S)} / ^{13}\text{Conc(S)}$ と定義してもよい。 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度のほうが $^{13}\text{CO}_2$ の濃度よりはるかに大きいので、いずれもほぼ同じ値となるからである。

IV-5. ^{13}C の変化分の決定

サンプルガスとベースガスとを比較した ^{13}C の変化分は次の式で求められる。

$$\text{【0054】 } \Delta^{13}\text{C} = [\text{サンプルガスの濃度比} - \text{ベースガスの濃度比}] \times 10^3 / [\text{ベースガスの濃度比}]$$

(単位: パーミル (千分率))

【0055】

【実施例】炭酸ガスを含む同一の被測定ガス (CO_2 の濃度も当然同一) に対して、本同位体ガス分光測定装置により $^{12}\text{CO}_2$ 濃度を複数回測定した。装置立ち上げ1時間後、リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→……という手順でサンプルガス測定を10回行った。サンプルガスの測定前後のリファレンスガスの測定値の平均値に基づきサンプルガスの吸光度を求める本発明の方法Aと、サンプルガスの測定前のみのリファレンスガスの測定値に基づきサンプルガスの吸光度を求める方法Bとによりそれぞれ濃度を求めた。

【0056】方法Aにより濃度を算出した結果を、表1に示す。表1では、1回目の測定濃度を1として、2回目以後得られた濃度を規格化している。方法Aでは算出された濃度データの標準偏差は、0.0009となった。

【0057】

【表1】

方法 A

1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
1	1.0011	0.9996	0.9998	1.0011
6回目	7回目	8回目	9回目	10回目
0.9982	1	1.0014	1.0005	1.0006

【0058】方法Bにより濃度を算出した結果を、表2に示す。表2でも、1回目の測定濃度を1として、2回目以後得られた濃度を規格化している。方法Bでは濃度データの標準偏差は、0.0013となった。

【0059】

【表2】

方法 B

1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
1	1.0024	1.0001	0.9996	1.0018
6回目	7回目	8回目	9回目	10回目
0.9986	1	1.0022	1.0014	1.0015

【0060】以上のことから、サンプルガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求める本発明の方法のほうが、さらにばらつきの少ない濃度データが得られることが分かった。

【0061】

【発明の効果】以上のように請求項1又は4記載の本発明によれば、被測定ガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、リファレンスガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求めているので、被測定ガス測定前後の時間変動分を、リファレンスガスの光量の平均値をとることによって補正することができ、測定系の経時変化の影響を取り除くことができる。また、被測定ガスの測定後のリファレンスガスの測定結果は、次の被測定ガスの測定前のリファレンスガスの測定結果ともなるので、1回のリファレンスガスの測定結果を二重に活用することができ、効率を向上させることができる。

【0062】また、請求項2又は5記載の本発明によれば、リファレンスガスを満たして得られる光の光量と、その前後の、被測定ガスを満たして得られる光の光量の平均値とから吸光度を求めているので、被測定ガス測定前後の時間変動分を、被測定ガスの光量の平均値をとる

ことによって補正することができ、測定系の経時変化の影響を取り除くことができる。

【0063】また、請求項7、8又は9記載の本発明によれば、2種類の被測定ガスについてCO₂濃度をほぼ同じにできるから、¹³CO₂の検量線や¹²CO₂の検量線を使う範囲を狭くすることができる。検量線は、使う範囲が狭いほど、精度のよいものが得られるので、検量線を使う範囲を限定することによって、測定精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すブロック図である。

【図2】セル室11の構造を示す断面図である。

【図3】同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室に、清浄なリファレンスガスを流して洗浄するときのガス流路を示す図である。

【図4】同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室に、清浄なリファレンスガスを流して洗浄し、かつリファレンス測定をするときのガス流路を示す図である。

【図5】リファレンスガスが第1サンプルセル11a、第2サンプルセル11bを流れないようにして、呼吸バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込む途中の状態を示す図である。

【図6】ベースガスを吸い込んだ後、ガス注入器21を用いてベースガスを一定速度で機械的に押し出し、この*

*間、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をするときのガス流路を示す図である。

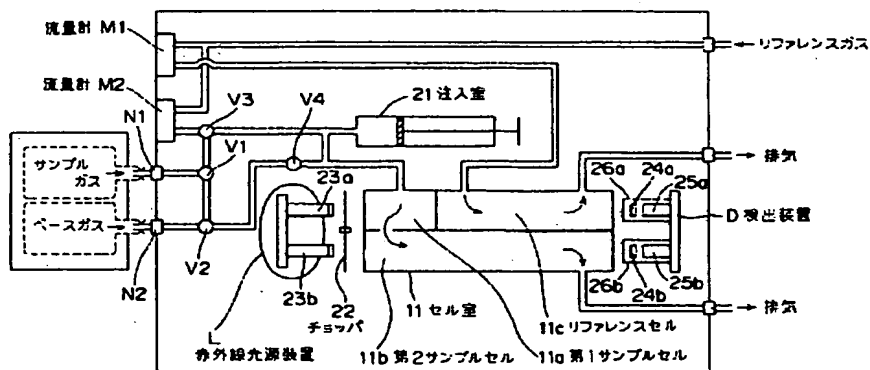
【図7】リファレンスガスが第1サンプルセル11a、第2サンプルセル11bを流れないようにして、呼吸バッグより、サンプルガスをガス注入器21で吸い込む途中の状態を示す図である。

【図8】サンプルガスを吸い込んだ後、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定速度で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子25a、25bにより、光量測定をするときのガス流路を示す図である。

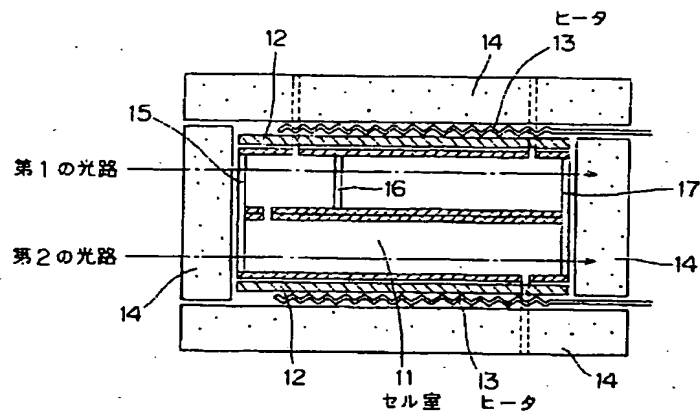
【符号の説明】

D	赤外線検出装置
L	赤外線光源装置
M ₁ 、M ₂	流量計
N ₁ 、N ₂	ノズル
V ₁ ～V ₄	バルブ
11a	第1サンプルセル
11b	第2サンプルセル
11c	リファレンスセル
21	ガス注入器
24a	第1の波長フィルタ
25a	第1の検出素子
24b	第2の波長フィルタ
25b	第2の検出素子

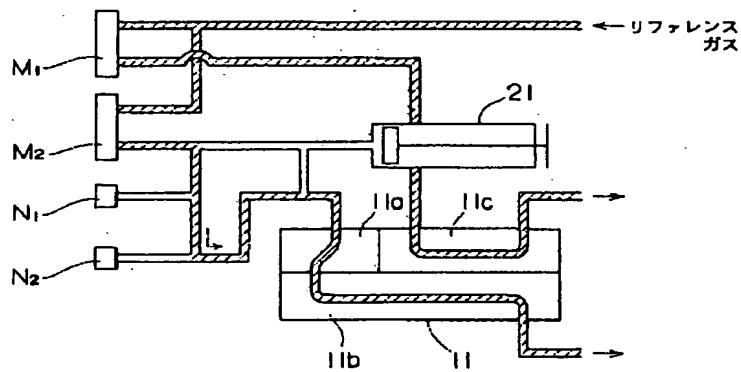
【図1】



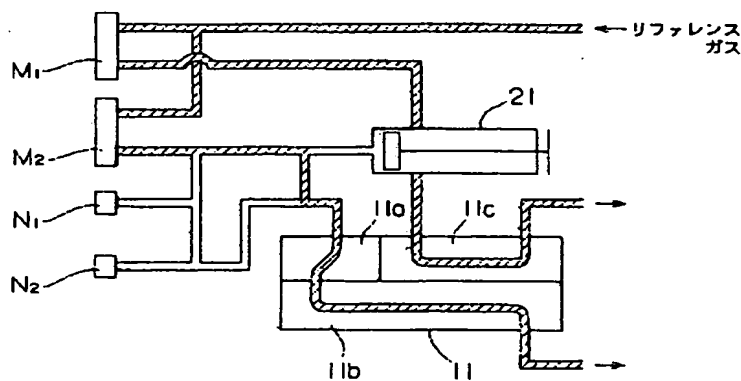
【図2】



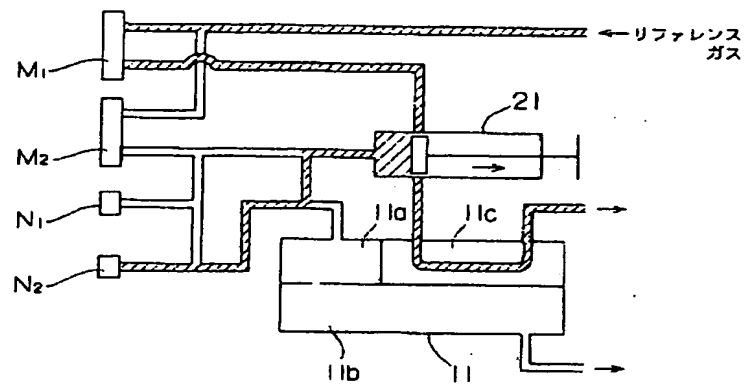
【図3】



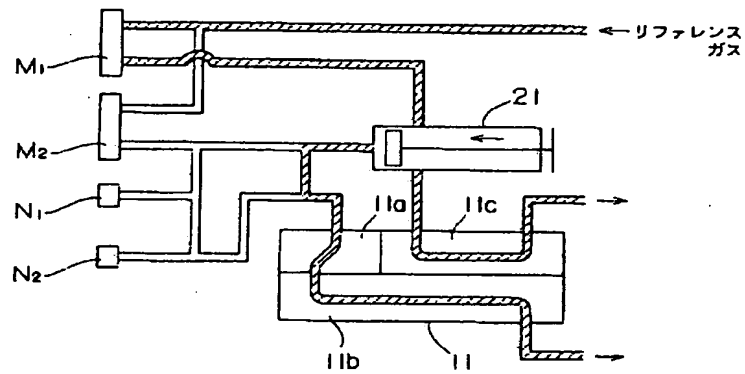
【図4】



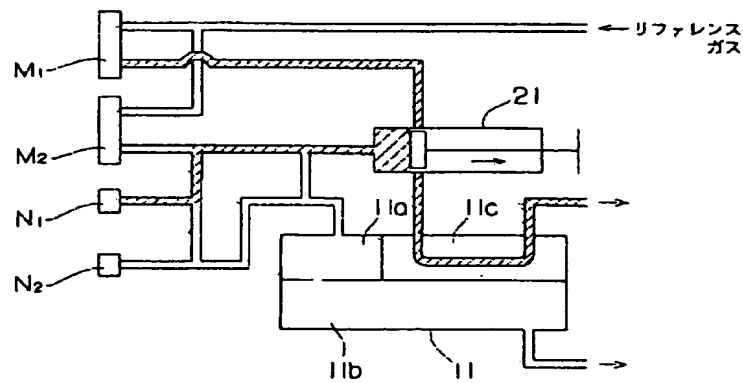
【図5】



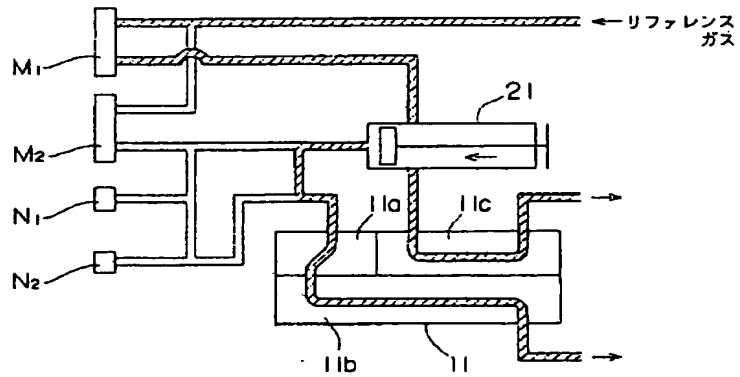
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 浜尾 保
滋賀県甲賀郡甲西町中央1丁目42番地

(72)発明者 池上 英司
滋賀県甲賀郡水口町東名坂112番地
(72)発明者 筒井 和典
滋賀県甲賀郡水口町水口670番地の38